

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND  
Füüsika instituut

Aleksandr Nikolajev

**CVD grafeen korrosioonivastase kattena Ni pinnal**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: MSc. Maido Merisalu,  
MSc. Jekaterina Kozlova,  
prof. Väino Sammelselg

Kaitsmisele lubatud (.....)

Juhendaja .....

*allkiri, kuupäev*

Tartu 2014

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Aleksandr Nikolajev,

annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose  
CVD grafeen korrosioonivastase kattena Ni pinnal,  
mille juhendajad on MSc. Mairo Merisalu, MSc. Jekaterina Kozlova, prof. Väino  
Sammelselg,

reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil,  
sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse  
tähtaja lõppemiseni;  
üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu,  
sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja  
lõppemiseni.

olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega  
isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **26.05.2014**

## Töös kasutatavad lühendid

SEM- skaneeriv elektronmikroskoopia; *ingl. k Scanning electron microscopy*

CVD – keemiline aurufaasist sadestamine; *ingl. k Chemical vapor deposition*

Sccm- standard kuupsentimeetrit minuti kohta; *ingl. k Standard cubic centimeters per minute*

HOPG –kõrgorienteeritud pürolüütiline grafiit; *ingl. k Highly ordered pyrolytic graphite*

LSV- lineaarne voltamperomeetria; *ingl. k Linear Sweep Voltammetry*

$E_{\text{pit}}$ - punktkorrosiooni potentsiaal

$E_{\text{cor}}$ - korrosioonipotentsiaal

$j_{\text{cor}}$ - korrosioonivoolu tihedus

$j_{\text{lõpp}}$  – voolutihedus lõpp-potentsiaali väärtusel

XRF - röntgenfluorestsents, *ingl. k X-Ray Fluorescence*

XRD – röntgendifraktsioon, *ingl. k X-Ray Diffraction*

# Sisukord

<b>Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks .....</b>	<b>2</b>
<b>Sissejuhatus.....</b>	<b>5</b>
<b>1. Kirjanduse ülevaade .....</b>	<b>6</b>
1.1 Grafeen.....	6
1.2 Grafeeni keemiline sadestamine aurufaasist .....	6
1.3 Korrosiooni elektrokeemiast .....	8
1.4 Skaneeriv elektronmikroskoopia.....	10
1.5 Ramanspektroskoopia .....	14
1.6 Probleemipüstitus .....	15
<b>2. Eksperimentaalne osa .....</b>	<b>16</b>
2.1 Katseobjektide standardne puhastamine .....	16
2.2 Grafeeni kasvatus CVD meetodil .....	16
2.3 Keemilised ja elektrokeemilised katsed .....	17
2.4 Proovide karakteriseerimise vahendid.....	18
<b>3. Tulemused ja analüüs.....</b>	<b>19</b>
3.1 Sünteesitud grafeeni karakteriseerimine SEM-ga.....	19
3.2 Sünteesitud grafeeni karakteriseerimine Raman spektroskoopiaga.....	20
3.3 Röntgenfluorestsentsanalüüs.....	22
3.4 XRD analüüsid .....	23
3.6 Immersioonitestid .....	26
<b>4. Kokkuvõte .....</b>	<b>28</b>
<b>5. Graphene as corrosion protection barrier .....</b>	<b>29</b>
<b>6. Kasutatud kirjandus .....</b>	<b>30</b>
<b>Lisa 1 .....</b>	<b>34</b>
<b>Lisa 2 .....</b>	<b>35</b>



## Sissejuhatus

Korrosioon on tavapärane nähtus, kus toimub materjali hävimine väliskeskkonna toimel. Selle ennetamiseks kasutatakse sageli erinevaid polümeerseid, metallilisi või keraamilisi pinnakatteid.

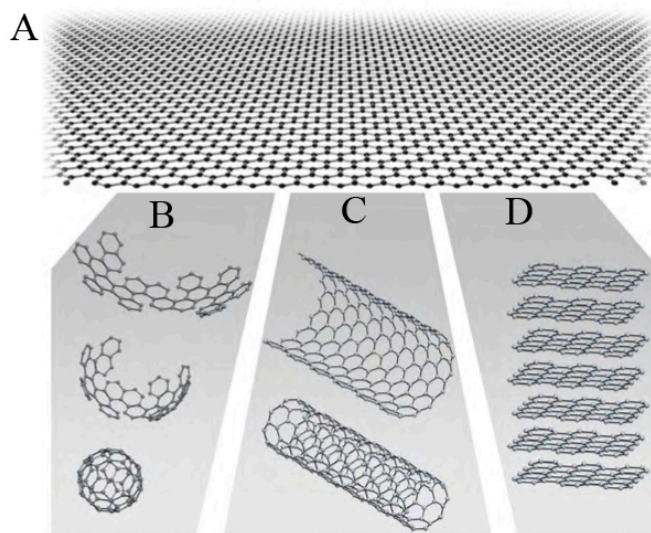
2011. aastal avaldati Austraalias Claytoni ülikoolis artikkel, kus uuriti grafeeni korrosioonibarjäärina niklil ja vasel [1]. Artiklis näidati, et niklile CVD meetodiga kasvatatud grafeen tagas korrosiooni voolutiheduse ja korrosiooni kiiruse languse, kuid ei kaitsnud niklit korrosiooni eest täielikult. Prasai koos kaasautoritega arvas oma artiklis, et grafeeniga kaetud objektide korrosiooni põhjustavad defektid grafeenikihis, mille tulemusena pääseb korrodeeriv aine pinnakate alla ning põhjustab korrodeerunud ala suurenemist [2]. Teises töös näidati, et vaskalusele kasvatatud CVD grafeen kaitseb vaske teatud piires termilise oksüdatsiooni eest, kuid pika aja vältel tavakeskkonnas seistes põhjustab selle galvaanilist korrosiooni [3].

Kuna nikkel on elektrokeemiliselt passiivsem kui vask ja et süsiniku lahustumine on selles kõrgematel temperatuuridel suurem kui vases, mis soodustab üldjuhul mitmekihilise grafeeni kasvu kõrgtemperatuurilisel sünteesil, siis püstitati antud töö raames ülesanne uurida, kas ja kuidas kaitseb niklit korrosiooni eest selle peale CVD meetodiga kasvatatud grafeenikate.

# 1. Kirjanduse ülevaade

## 1.1 Grafeen

Grafeen on defineeritud kui süsiniku monokiht, kus süsiniku aatomid on tihedalt pakitud kahedimensionaalsesse (2D) heksagonaalsesse võrgustikku [4]. Joonisel 1 on näidatud grafeenil põhinevad erinevad struktuurid: 0D fullereenid, 1D nanotorud ja 3D grafiit. Grafeeni teoreetilised uuringud algasid rohkem kui 60 aastat enne selle reaalsete näidiste saamist. Aastate jooksul oli mõistet grafeen kasutatud mudelina erinevate süsinikmaterjalide omaduste kirjeldamiseks, samas arvati, et grafeen ei saa eksisteerida vabas olekus [5]. 2004. aastal see arvamus muutus, kui Manchesteri ülikooli füüsikud K.S. Novoselov ja A.K. Geim suutsid eraldada kolmemõõtmelisest grafiidist ühe aatomi paksuse süsiniku kihi – grafeeni. Nende kasutatud meetodit hakati nimetama grafiidi mikromehaaniliseks lõhestamiseks [6].



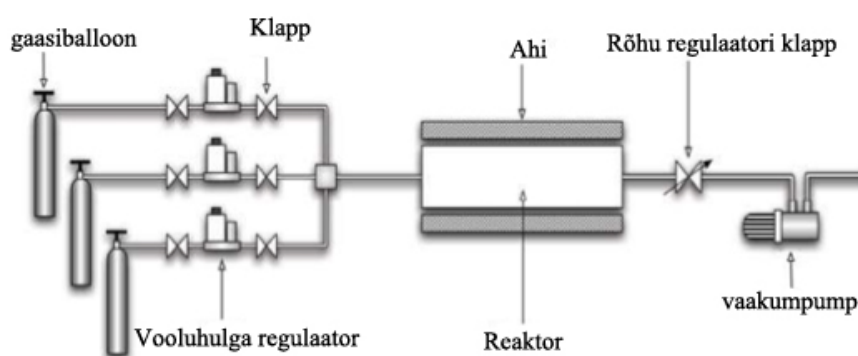
**Joonis 1.** Grafeen erinevates vormides. (A) heksagonaalse grafeeni 2D struktuur, (B) fullereenid, (C) nanotorud ja (D) grafiit [4].

## 1.2 Grafeeni keemiline sadestamine aurufaasist

Üks lihtsaim grafeeni saamise viis on grafiidi mikromehaaniline lõhestamine. Selle meetodi käigus kasutatakse kõrgorienteeritud pürolüütilist grafiiti (HOPG) või looduslikku grafiiti, kleeplinti (teipi) ning teatud paksusega ränidioksiidiga kaetud ränialust, kuhu grafeen peale kantakse. Mikromehaanilise lõhestamise meetodil võib

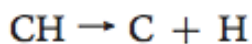
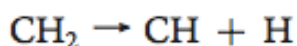
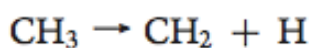
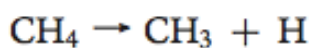
saada mõne kuni mõnekümne mikromeetrise läbimõõduga ühe aatomi paksusega grafeeniliistakuid [7].

Kuigi mikromehaaniline lõhestamine on lihtne ning võib tagada kvaliteetseid grafeeniliistakuid, ei ole see meetod praktiliste rakenduste jaoks (eriti tööstuses) rakendatav, kuna saadud grafeeni pindala ei ole suur, see pole kontrollitav ja saagis on väike. Selleks, et valmistada laiapinnalist grafeeni kasutatakse tänapäeval kõige sagedamini keemilist aurufaasist sadestamise meetodit [8]. CVD meetod vajab grafeeni kasvatamise jaoks sobivast metallilist katalüsaatorit: enamasti kasutatakse vask- või nikkelaluseid (suhteliselt odav materjal), mis tagavad suhteliselt hea kvaliteediga grafeeni. Joonisel 2 on skemaatiliselt näidatud keemilise aurufaasist sadestamise süsteem, mida saab kasutada grafeeni kasvatamiseks. See koosneb gaasisüsteemist, reaktorist, kõrgtemperatuurilisest ahjust ning vaakumpumbast. Grafeeni sünteesi läbiviimiseks vajalikud lähtegaasid metaan, argoon ning vesinik doseeritakse vooluhulga regulaatoritega, segatakse ja juhitakse seejärel reaktorisse. Kõrgtemperatuuriline ahi, mis asetseb reaktori ümber, kuumutab viimase sünteesi jaoks vajaliku temperatuurini. Sadestamise käigus metaani molekulid adsorbeeruvad näiteks Ni-aluse pinnale, millel toimub nende katalüütiline dehüdrogeeniseerimise reaktsioon. Selle tulemusel saadakse süsiniku aatomid, mis hiljem moodustavad alusel grafeenikihi [9].



**Joonis 2.** CVD reaktori põhimõtteline skeem [8].

Joonisel 3 on toodud kirjeldatud reaktsiooni neli põhilist vaheetappi. Reaktsiooni käigus eralduvad kõrvalproduktid juhitakse süsteemist välja vaakumpumba abil [8]. Viimane hoolitseb protsessi alguses ka õhuhapniku süsteemist eemaldamise eest.



**Joonis 3** Adsorbeerunud metaani molekuli dehüdrogeniseerimine katalüsaatori pinnal [9].

### 1.3 Korrosiooni elektrokeemiast

Elektrokeemiliste meetodite rakendamisel vaadeldakse seost elektriliste parameetrite (voolutihedus, potentsiaal ja laeng) ja keemiliste omaduste vahel. Nende meetodite tüüpilisteks rakendusteks on keskkonna muutuste jälgimine, tootekvaliteedi kontroll ja biomeditsiiniline analüüs. Elektrokeemilisi mõõtmisi liigitakse potentsiostaatilisteks ja potentsiodünaamilisteks. Mõlema meetodi jaoks on vaja vähemalt 2-te elektroodi ja juhtivat lahust, ehk elektrolüüti, mis üheskoos neid ümbritseva anumaga moodustavad elektrokeemilise raku [10].

#### 1.3.1 Potentsiostaatiline ja potentsiodünaamiline meetod

Potentsiostaatilise meetodi korral rakendatakse tööelektroodile (katseobjekt) konstantne elektriline potentsiaal ja mõõdetakse elektroodi läbinud voolu tihedust. Protsessi käigus sunnitakse katseobjekti kas loovutama elektrone (oksüdatsioon) või liitma elektrone (redutseerumine). Mõõdetav voolutihedus näitab redoks-protsessi kiirust.

Potentsiodünaamilise meetodi korral muudetakse tööelektroodile rakendatavat potentsiaali teatud kiirusega ja mõõdetakse kaasnevat voolutugevuse muutust. See võimaldab uurida ainete redoks-olekuid [10].

#### 1.3.2 Lineaarne voltamperomeetia

Lineaarne voltamperomeetria on potentsiodünaamiline uurimismeetod, mille korral muudetakse/skaneeritakse objekti potentsiaali kindla kiirusega ja teatud potentsiaalide ulatuses ning mõõdetakse kaasnevat voolutugevuse muutust [13]. Korrosiooniuuringutes alustatakse lineaarset laotust sageli katoodsetelt

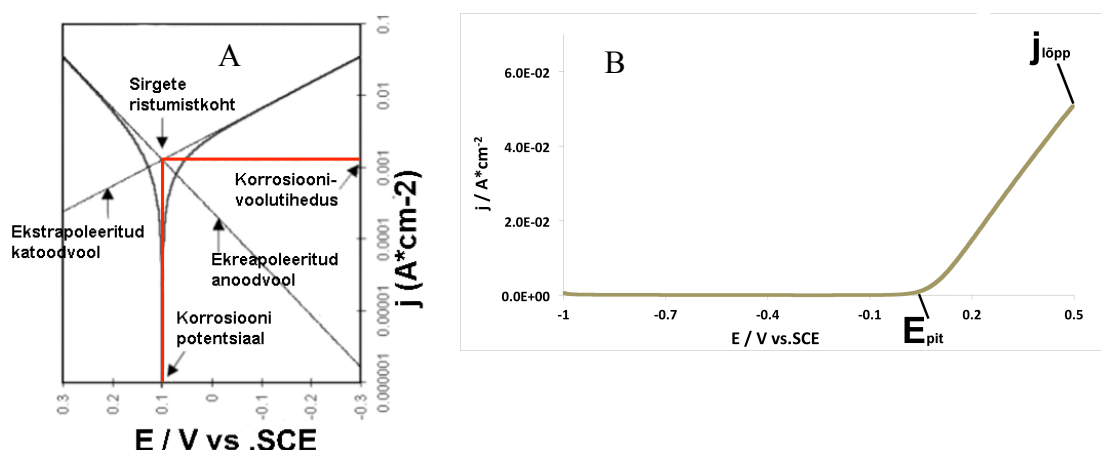
potentsiaalidelt, kus korrosiooni veel ei toimu. Potentsiaalide vahemik valitakse seejuures nii, et sellesse vahemikku jääksid kindlasti korrosioonipotentsiaal,  $E_{\text{cor}}$  ja punktcorrosiooni (täppkorrosiooni, pitingu) potentsiaal,  $E_{\text{pit}}$ .

Korrosioonipotentsiaal on üks olulisemaid parameetreid korrosiooniteaduses. Potentsiaali määratakse kindla elektrolüüdi keskkonnas asuval katseobjektil võrdluselektroodi suhtes. Anoodsete protsesside korral metall annab ära elektrone ning oksüdeerub. Katoodsete reaktsioonide korral aga liidab elektrone. Kui need reaktsioonid on tasakaalus, siis ka mõlema reaktsiooni elektronide liikumine on tasakaalustatud ning tulemuseks on voolutugevuse miinimum; see saavutatakse just potentsiaali  $E_{\text{cor}}$  juures [11]. Korrosioonipotentsiaal näitab objekti elektrokeemilist aktiivsust antud keskkonnas (elektrolüüdis). Anoodsema korrosioonipotentsiaaliga proovid on stabiilsemad, s.t. nad ei korrodeeru nii intensiivselt. Korrosiooni kiiruse hindamiseks objekti ühtlase korrosiooni korral saab kasutada valemit 1, kus leiduv korrosioonivool  $I_{\text{cor}}$  määratakse klassikaliselt Tafeli diagrammilt (vt. joonis 4A).

Korrosiooni kiirus,  $v_{\text{cor}}$ , avaldub [14]:

$$v_{\text{cor}} = (I_{\text{cor}} \cdot K \cdot M_e) / (d \cdot A), \quad (1)$$

kus,  $I_{\text{cor}}$  - korrosiooni vool (A),  $K$  - korrosiooni kiiruse ühikut määrav kontsant: näit.  $K=10^7$ , kui  $[v_{\text{cor}}] = \text{nm/s}$ ,  $M_e$  - ekvivalentne objekti mass, mis katse käigus reageerib laengu 1 C toimel (g/C),  $d$  - objekti tihedus ( $\text{g/cm}^3$ ),  $A$  - pindala mida uuritakse katseobjektile ( $\text{cm}^2$ ).



**Joonis 4.** Lineaarse voltamperomeetria graafikud voolutiheduse logaritmilises skaalas (A) ja normaalskaalas (B). Joonistel on toodud ka  $E_{\text{cor}}$ ,  $E_{\text{pit}}$ ,  $j_{\text{cor}}$  ja  $j_{\text{lõpp}}$  [14].

Õhukeste korrosioonivastaste pinnakatete ja punktkorrosiooni suhtes tundlike materjalide korral ei ole aga valem 1 enam täpne. Pealegi on õhukeste katete korral raske määrata katte massimuutust [14]. Seepärast kasutatakse sel juhul korrosiooniprotsessi kvalitatiivseks hindamiseks  $j_{cor}$  väärtusi, mitte ei arvutata korrosioonikiirust.

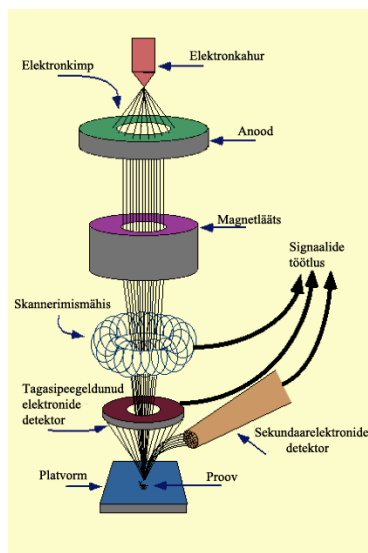
Erinevate metallide/sulamite korral võib esineda punktkorrosiooni, mille algust näitab voolu järsk tõus (vt. joonis 4B). See korrosiooniliik esineb juhul, kui elektrolüüdi lahuses on tugevad söövitavad ioonid, näit.  $Cl^-$  ning objekti pind ei ole elektrokeemiliselt homogeenne. Pinnale tekivad lokaalsed galvaanilised paarid, kus elektrokeemiliselt aktiivsema faasi osa käitub anoodina, mis korrodeerub ja selle lähedal oleva elektrokeemiliselt passiivsema faasi osa muutub katoodiks. Tulemusena tekivad metalli pinnale sügavad augud. Materjali vastupanu punktkorrosioonile saab hinnata punktkorrosiooni potentsiaali väärtuse põhjal – mida anoodsem on  $E_{pit}$  väärtus, seda vastupidavam on metall/sulam punktkorrosioonile [12].

Homogeensete ja defektivabade pindade korral toimub vaid ühtlane korrosioon ning seetõttu ei pruugi punktkorrosioon ja ühtlane korrosioon olla voltamperogrammil alati eristatavad. Täiendavat informatsiooni kaitsekatte efektiivsuse kohta objekti pinnal annab voolutiheduse väärtus lõpp-potentsiaalil ( $j_{lõpp}$ ) – mida väiksem voolutihedus suurematel anoodsetel potentsiaalidel, seda efektiivsem on kaitsekate.

#### **1.4 Skaneeriv elektronmikroskoopia**

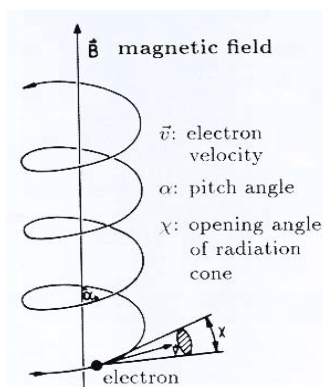
Skaneeriv elektronmikroskoop (SEM) on seade, millega saadakse kujutis objektist skaneerides fokuseeritud elektronkimbuga rida-realt proovi pinnal ja registreerides igal pinnaelemendil elektronkiire poolt genereeritud signaali intensiivsuse. SEM-iga uurides saadakse informatsiooni objekti pinna morfoloogiast ja koostisest [15]. Joonisel 5 on toodud skaneeriva elektronmikroskoobi ehitus. SEM-i põhikomponendid on elektronkahur ja anood, elektromagnetilised läätsed, skaneerimismähised, objekti alus ja detektorite süsteem. Elektronkahuri eesmärgiks on tekitada stabiilne elektronide voog reguleeritava energiaga. Kõige levinum elektronallikas on V-kujuline volframist hõõgniit, kus elektronide tekitamine põhineb

termoelektrilisel emisioonil. Volframist hõõgniit kiirgab kõrgetel temperatuuridel (üle 2700 °K) nii valgust kui ka elektrone [15]. Väljunud elektronid kiirendatakse anoodi abil (tavaliselt on anood maandatud), kusjuures seadme operaator saab valida sobiva kiirendava pinge vahemikus 0.5 – 30 kV.



**Joonis 5.** SEM-i ehituse lihtsustatud skeem [15]

Kiirendatud elektronid liiguvad läbi kondensorläätsede süsteemi, kus elektronide kimbule mõjub magnetväli, mis on suunatud paralleelselt elektronide liikumissuunaga. Magnetjõu mõjul muutub elektronide trajektoor spiraalseks (joonis 6). Mööda kruijoont liikuv elektronkimp hakkab raadiuses kahanema, sõltuvalt kondensorläätsede ergastusvoolust. Nii saab reguleerida elektronkiire voolutugevust.



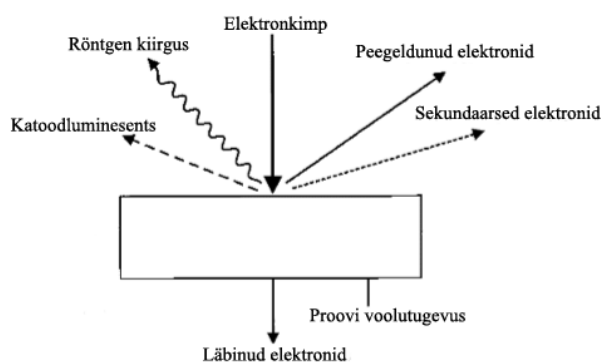
**Joonis 6.** Elektroni käitumine magnetväljas [16].

Edasi liikunud elektronid jõuavad skaneerimismähisteni, mis asetsevad elektronkimbu ümber. Skaneerimismähiste abil teostatakse elektronkiire skaneerimist

üle uuritava ala [16]. Edasi läbib elektronkimp objektiivlääts (skeemil pole näidatud), mis formeerib koonduvast elektronkimbust objekti tasandil fokuseeritud elektronsondi, võimaldades nii saada pinnast terava, detailse elektronkujutise.

### 1.4.1 Signaalid

Elektronide ja objekti aatomite interaktsiooni tulemusena tekivad erinevad signaalid: sekundaarsed elektronid, tagasipeegeldunud elektronid, karakteristik röntgenkiirgus ja katoodluminesents (joonis 7). SEM-i abil objekti elektronkujutise formeerimiseks kasutatakse sekundaarseid ja tagasipeegeldunud elektrone. Objektist emiteerunud röntgenkiirgust saab vajadusel kasutada proovi elementkoostise ja selle jaotuse määramiseks [15].



**Joonis 7.** Elektronide interaktsioon prooviga [15].

### 1.4.2 Sekundaarelektronide signaal

Sekundaarelektronid on elektronid, mis genereeritakse objektis energeetiliste primaarelektronide poolt mitmesuguste mitteelastsete hajumisprotsesside tagajärjel ja mis emiteerivad objektist primaarelektronide sisenemise poolt. Sekundaarelektronide energia on väike, jäädes (kokkuleppeliselt) alla 50 eV. Kuna sekundaarelektronide saagis sõltub objekti pinna reljeefist, kasutatakse neid pinna topograafia kujutise loomiseks. Sekundaarelektronide madala energia tõttu on nende väljumissügavus väike, ulatudes mõnekümne nanomeetrini. Selle tõttu on sekundaarelektronide signaal tundlik ka väikestele pinnatopograafia muutustele. Sekundaarelektronide detekteerimiseks kasutatakse laialdaselt Everhart-Thornley detektorit, milles kasutatakse stsintillaatorit ja fotoelektronkordistajat. Sekundaarelektronid kiirendatakse kollektori abil stsintillaatori pinnale, kus elektronide põrkamise mõjul tekivad valgussähvatused. Kiiratud valgus liigub mööda valgusjuhti



fotoelektronkordistisse, kus toimub footonite konverteerimine fotoelektronide impulssideks ning saadud signaali laviine võimendamine. Saadud signaali intensiivsuse muutused kuvatakse ekraanile, mille laotus on sünkroonis elektronide primaarkimbu laotusega objekti pinnal [15].

#### **1.4.3 Tagasipeegeldunud elektronide signaal**

Tagasipeegeldunud elektronid on objektist primaarkiire suunas väljunud elektronid, mis on elastsete hajumisprotsesside tõttu muutnud oma liikumissuuna peaaegu 180 kraadi. Enamik tagasipeegeldunud elektrone säilitavad primaarkiire energia. Suurema energia tõttu on tagasipeegeldunud elektronide väljumissügavus oluliselt suurem kui sekundaarelektronide oma ja seetõttu nende signaal on vähem tundlik pinnatopograafia peente detailide suhtes ning ka saadava kujutise lahutusvõime pole nii kõrge. Tagasipeegeldunud elektrone kasutatakse aatomnumbri kontrasti saamiseks, kuna nende elektronide saagis sõltub proovi aatomite keskmisest aatomnumbrist. Tagasipeegeldunud elektrone saab kasutada ka kristalliliste proovide elektrondifraktsioonanalüüsil [15].

#### **1.4.4 Röntgenkiirguse signaal**

Röntgenkiirgus tekib kui uuritavat objekti kiiritada kõrgenergeetilise elektronikiirega. Tekkiv röntgenkiirgus koosneb kahest komponendist: karakteristlikust ja pidevast röntgenkiirgusest. Kui primaarkiire elektron lööb aatomi sisekattest elektroni välja, täidetakse tekkinud vakants ergastuse relaksatsiooni protsessi käigus elektroniga aatomi elektronkate kõrgemast nivoost mille tagajärel vabaneb kindel energia – kui protsess on kiirguslik, tekib karakteristlik röntgenkiirgus. Karakteristliku röntgenkiirguse energia on võrdne kindla elemendi kõrgema ja madalama nivoode energia erinevusega ja seega on see energia iseloomulik ainult kindla elemendi kindla ülemineku jaoks. Seega saab karakteristliku röntgenkiirgust kasutada objekti elementkoostise määramiseks.

Pidev röntgenkiirgus tekib kiirete elektronide pidurdamisel aatomtuumade elektriväljas. Sellel aeglustamise protsessi käigus elektron kaotab osa oma kineetilist energiast, mida siis energia jäävuse seaduse järgi võidakse kiirata röntgenkvandina. Pidev röntgenkiirgus tekitab fooni karakteristlike joonte alla [15].

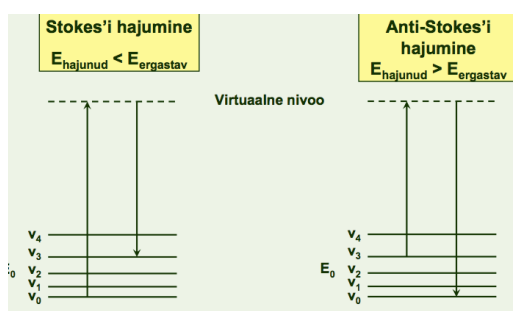
## 1.5 Ramanspektroskoopia

### 1.5.1 Ramani efekt ehk ramanhajumine

Ramani efekt ehk ramanhajumine põhineb valguse mitteelastsel hajumisel molekulilt/kristallilt [17]. Edaspidi vaatleme ramani efekti kristallilises maatriksis. Kristallvõre võnkumisi kirjeldavad foononid - kristallvõre võnkumise kvandid, mille valikureeglid on määratud kristalli sümmeetriaga. Objekti kiiritava valguse kvandid, footonid, sagedusega  $\nu_0$ , võivad aines neelduda viies selle elektronid mingile kõrgemale lubatud nivoole. Selle ergastuse relakseerumisel võib elektron langeda nii esialgsele nivoole, kiirates sama sagedusega kvandi (elastne, e. Rayleigh hajumine) või, küll tunduvalt väiksema tõenäosusega, võib elektron langeda mõnele allpool asuval lubatud nivoole, mille energia on veidi moduleeritud foononi energia (või selle kordse) võrra. Viimase protsessi tulemusena kiiratakse footon, mille sagedus on moduleeritud võrevõnkumise kvandi sageduse ( $\nu_m$ ) võrra:

$$\nu = \nu_0 \pm \nu_m, \quad (2)$$

Valem 2 kirjeldabki mitteelastset ramanhajumist, mille puhul hajunud footonite sagedus on nihkes võrreldes ergastavate footonite sagedusega [17]. Kui valemis 2 rakendada negatiivset märki, siis on tegemist Stokes'i hajumisega, vastupidisel juhul, kui hajunud kiirguse sagedus suureneb, siis on tegu anti-Stokes'i hajumisega. Sealjuures tavaliselt realiseerub suurema tõenäosusega sageduse (energia) vähenemisega seotud protsess, Stokes'i hajumine. Joonisel 8 on näidatud Stokes'i ja anti-Stokes'i footonite tekkimist seletav diagramm.



**Joonis 8.** Stokes'i ja anti-Stokes'i kiirguse tekkimise diagrammid [19].

Tänu suurele hulgale võnkuvatele osakestele kristallis on siin diskreetsete võnkumisnivoode asemel laiemad tsoonid. See stimuleerib resonantset ramanhajumist, kuna mõned lubatud elektronide energianivood võivad sattuda

võnketsoonide lähedusse, nii suurendades elektron-foonon interaktsioonide toimumise tõenäosust.

### **1.5.2 Ramanspektroskoopia**

Ramanspektroskoopias kasutatakse eelpoolkirjeldatud ramani efekti. Raman-spektroskoopia meetod annab informatsiooni erinevate materjalide koostisest, keemilistest sidemetest, faasikoostisest ja sümmeetriast. Analüüsi käigus kiiritatakse objekti suure võimsusega monokromaatse laseriga (tavalise valgusega ei ole võimalik detekteerida väikeseid muutusi) ning registreeritakse objektilt mitteelastselt hajunud valgust. Mitteelastselt hajunud valguse intensiivsus on  $10^5$  kuni  $10^7$  korda nõrgem pealelangeva valguse intensiivsusest [17]. Tulemusena saadakse hajunud valguse intensiivsuse sõltuvus ramannihkest (pealelangeva ja hajunud valguse sageduse vahe), mida esitatakse lainearvude skaalas ( $\text{cm}^{-1}$ ).

### **1.6 Probleemipüstitus**

Grafeen on tulevikumaterjal, mille potentsiaalseid rakendusi intensiivselt otsitakse/uuritakse. Üheks grafeeni kasutusviisiks võiks olla üliõhukene korrosioonivastane kate, mis saadakse suurel pinnal CVD meetodiga. Senised uuringud grafeeniga kaetud vase korral on näidanud, et grafeen ei kaitse vaskalust korrosiooni eest täielikult ning pikaajalisel seismisel võib grafeen vase pinnal põhjustada galvaanilist korrosiooni [1, 3]. Teisalt on teada, et niklile on võimalik suhteliselt kergesti sadestada mitmekihilist grafeenikatet [18]. Seepärast püstitati antud töö eesmärgiks uurida kas CVD meetodil nikli pinnal sünteesitud grafeenikihti saab kasutada sama aluse korrosioonivastase kattena.

## 2. Eksperimentaalne osa

### 2.1 Katseobjektide standardne puhastamine

Antud uurimistöös kasutati nikli fooliumit paksusega 0.1 mm, mille koostis on toodud tabelis 1.

**Tabel 1.** 100 µm paksuse nikkelfooliumi koostis

Element	Sisaldus (massi %)
Ni	98,300
C	1,170
O	0,355
Mg	0,044

Enne kõiki katseid (grafeeni kasvatus, elektrokeemilised testid) läbisid kõik objektid eelpuhastuse protsessi, mis toimus järgmistes etappides [21]:

1. Leotamine 2 minutit atsetoonis (99.5%, Roth );
2. Leotamine 1 minut destilleeritud vees;
3. Leotamine 20 minutit 30% äädikhappes (100%, Roth);
4. Leotamine 1 minut destilleeritud vees;
5. Leotamine 2 minutit atsetoonis;
6. Leotamine 2 minutit isopropanoolis (99.5%, Sigma Aldrich ).

### 2.2 Grafeeni kasvatus CVD meetodil

Grafeeni kasvatus viidi läbi KTL-laboris ehitatud läbivoolu tüüpi CVD reaktoris [20]. Enne grafeeni sünteesi lõõmutati niklit 40-60 minutit temperatuuril 1000°C vesiniku (99.999% H<sub>2</sub>, AGA) ja argooni (99.999% Ar, AGA) voos. Selle protsessi käigus toimus nikli pinna redutseerimine ja polükristallilise Ni kristallitide tuntav kasv. Seejärel viidi reaktoris lisaks ka gaaside CH<sub>4</sub>+Ar segu (10% CH<sub>4</sub>, puhtusega 99.999%, AGA), mida kasutati süsiniku lähteainena. Objekti hoiti CH<sub>4</sub>+Ar ning Ar ja H<sub>2</sub> gaaside voos 1000 °C juures 40–60 minutiti jooksul, seejärel eemaldati reaktori kuumast tsoonist, mille tulemusena toimus objekti kiire jahtumine (keskmise

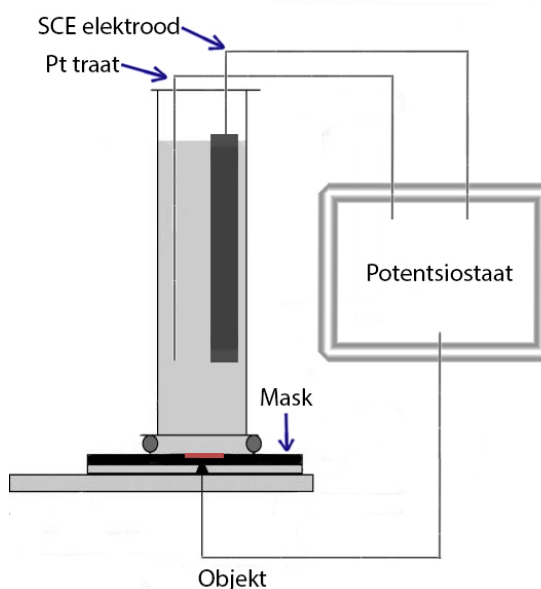
kiirusega  $\sim 12$  °C/s). Temperatuuril 200°C peatati gaaside H<sub>2</sub> ja CH<sub>4</sub>+Ar segu läbipuhumine ja edasi jahutati objekt toatemperatuurini Ar voos. CVD grafeeni sünteesi parameetrid on kokku võetud Tabelis 2.

**Tabel 2.** Grafeeni kasvatusprotsessi parameetrid.

Grafeeni kasvatus	Temp.	Lõõmutus	Kasvatus	Ar voog (sccm)	H <sub>2</sub> voog (sccm)	CH <sub>4</sub> voog (sccm)
A	1000°C	40 min	40 min	100	122	43
B	1000°C	60 min	60 min	50	127	43

### 2.3 Keemilised ja elektrokeemilised katsed

Elektrokeemilised korrosioonitestid viidi läbi spetsiaalses mõõterakus “PTC1™ Paint Test Cell” (Gamry), kus prooviobjekt oli tööelektroodiks, Pt traat abielektroodiks ja sukeldatud kalomelelektrood võrdluselektroodiks (joonis 9). Viimatimärgitud elektroodi suhtes on toodud kõik eksperimentaalosa potentsiaalid. Enne igat testi stabiliseeriti võrdluselektroodi elektrolüüdis 45 minuti jooksul.



**Joonis 9.** Elektrokeemiliste mõõtmiste rakk PTC1™ Paint Test Cell (Gamry).

Korrosioonitestide jaoks fikseeriti 1 cm<sup>2</sup> suurune pindala isoleeriva maski abil (3M Model 470 Electroplaters Tape). Testid viidi läbi 0.5 M NaCl (99.8 %, Sigma Aldrich) lahuses lineaarse voltamperomeetria meetodil, kus algpotentsiaal oli -1 V ja

lõpp-potentsiaal 0.5 V ning laotuskiirus 1 mV/s. Saadud katsetulemused töödeldi andmetöötluse programmidega Echem Analyst (Gamry) ja Excel (Microsoft).

Keemilised immersioonitestid tehti 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%, Roth) lahuses. Katseobjekti sukeldati happe lahusesse kuueks tunniks. Pärast katseid loputati objektid korduvalt destilleeritud veega ja tehti mikroskoopiauuringud.

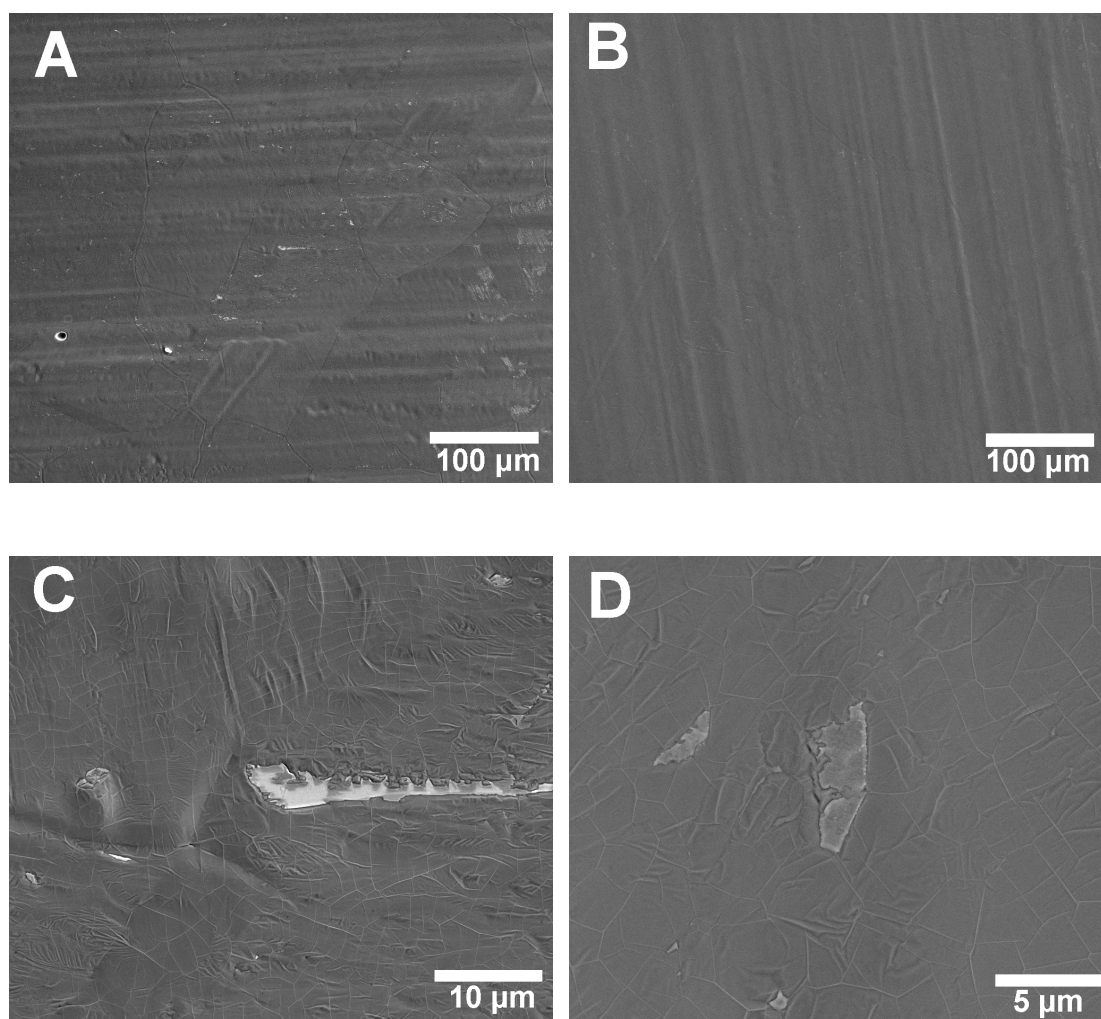
## **2.4 Proovide karakteriseerimise vahendid**

Prooviobjektide esmased uuringud teostati optilise mikroskoobiga Eclipse LV-150 (Nikon). Põhjalikum karakteriseerimine tehti kahekiirelise SEM-FIB seadmega Helios Nanolab 600 (FEI). Grafeeni ramanuuringuteks kasutati seadet (Renishaw), ergastuseks kasutati laserit lainepikkusega 514 nm. Spekter registreeriti vahemikus  $1200 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ . Nikkelfooliumi koostise määramiseks kasutati röntgenfluorestsents spektromeetrit ZSX 400 (Rigaku). Nikkelkarbiidi identifitseerimiseks nikli sees kasutati röntgendifraktomeetrit SmartLab X-Ray (Rigaku).

### 3. Tulemused ja analüüs

#### 3.1 Sünteesitud grafeeni karakteriseerimine SEM-ga

Joonisel 10. on toodud SEM-i kujutised mitmekihilise CVD-grafeeniga kaetud nikli fooliumitest. Grafeeni madala sekundaarelektronide emissiooni tõttu [23] on isegi monokihilise grafeeniga kaetud metallaluse alad SEM-i sekundaarelektronide režiimis tehtud piltidel katmata metalli pinnast eristatavad. Mitmekihilise grafeeni puhul, eriti kasutades energeetilisemaid primaarelektrone, muutub SEM-i kujutises oluliseks ka aatomnumbri kontrast, mille puhul on keskmisest madalama



**Joonis 10.** SEM pildid erinevatel kasvutingimustel kasvatatud grafeenist nikli pinnal. A,C) Lühema kasvatusajaga sünteesitud grafeen; B,D) Pikema kasvatusajaga sünteesitud grafeen.

aatomnumbriga alad kujutistel suurema aatomnumbriga aladega võrreldes tumedamad [22].

Skaneeriva elektronmikroskoopia uuringud näitasid, et lühema kasvatusaja ja suurema argooni vooga valmistatud grafeen (A) katab suhteliselt hästi nikli pinna, kuid esineb ka katmata kohti (joonis 10A). Need defektid viitavad sellele, et grafeen ei olnud veel kasutatud kasvatusaja jooksul jõudnud täielikult kokku kasvada. Seepärast pikendati kasvuaega 40 minutilt 60 minutini ja suurendati metaani osarõhku, alandades argooni voogu 100 sccm'lt kuni 50 sccm'ni. Mõlema kasvatusparameetrid on toodud tabelis 2.

Korrigeeritud kasvuparameetritega saadud näidiste (B) pinna kattuvus oli tunduvalt parem (joonis 10B), kuigi ka siin ei olnud grafeenkate ideaalselt ühtlane (joonis 10D). Antud korral oli kontrast defektsete kohtade ja ühtlase alade vahel nõrgem. Nõrgemat kontrasti võib seletada sellega, et need alad ei olnud täielikult katmata, vaid olid kaetud õhema grafeenkattega, mis sisaldas tunduvalt väiksemat arvu grafeeni monokihte. Täielikult katmata defektseid alasid SEM-uuringud ei tuvastanud.

### 3.2 Sünteesitud grafeeni karakteriseerimine Raman spektroskoopiaga

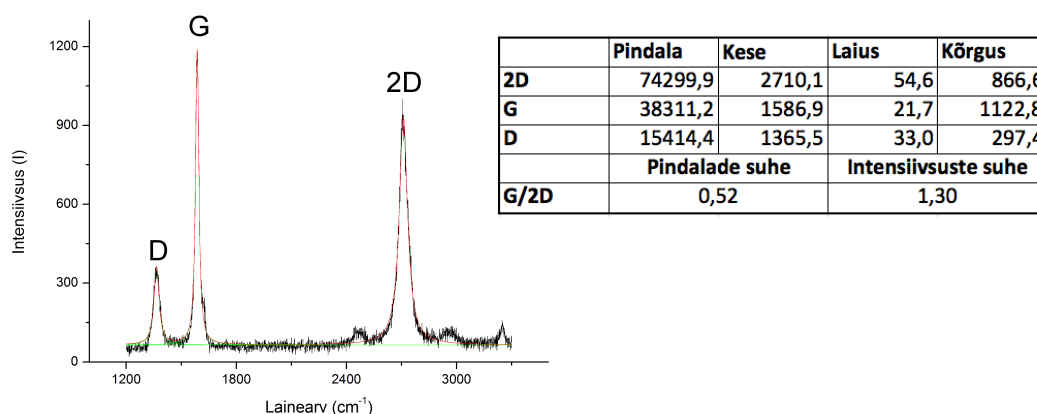
Raman spektroskoopia on kiire meetod grafeeni tuvastamiseks ja kihtide arvu määramiseks. Ühe, kahe ja mitmekihilist grafeen omab karakterset ramanspektri. Grafeeni karakteriseerimisel ramanspektroskoopiaga on tähtsad 3 peamist piiki: D, G ja 2D piigid. D- piik, mis asub  $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$  juures ja on nähtav defektide olemasolul grafeeni võres [24-25]. Piiki  $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$  juures võib lugeda D-piigi ülemtooniks ja seda nimetatakse 2D piigiks. Samas on 2D piik olemas ka defektivaba grafeeni ramanspektris [24]. Monokihilise grafeeni 2D piik on kitsas, sümmeetriline ja on oluliselt intensiivsem kui G piik, viimane võib olla ka nii nõrk, et pole nähtav. Kihtide arvu kasvuga muutub 2D piik laiemaks ja nihkub suuremate lainearvude poole. Grafiidi 2D piik koosneb kahest komponendist  $2D_1$  ja  $2D_2$ , mille intensiivsus on vastavalt  $\frac{1}{4}$  ja  $\frac{1}{2}$  G piigi intensiivsusest. G-piik asukohaga  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$  esineb grafiidis, nõrgemana grafeenis, aga ka kõikide polüaromaatsete molekulide ramanspektrites ja on tekitatud sidemete venitamisest kõigi  $sp^2$ -hübridiseeritud aatompaaride vahel, nii C-ringis kui sidemetes [26]. G-piik on grafeeni puhul suhteliselt kitsas, kuid lõheneb kaheks komponendiks grafiidi ja ka C-nanotorude puhul [26].

Joonisel 11 ja 12 on esitatud niklil erinevate parameetritega sünteesitud



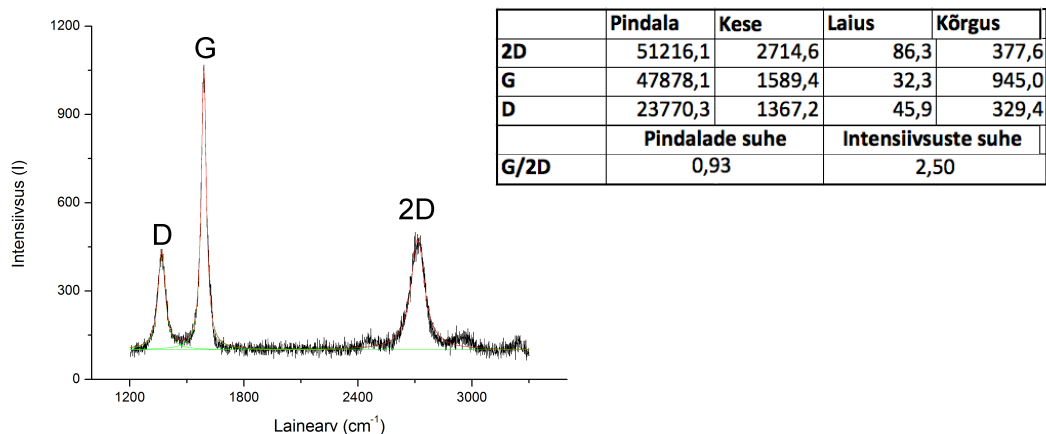
grafeeni (A) ja (B) ramanspektrid koos tabelitega, kus on arvatatud piikide pindalad, asukohad, laiused ja kõrgused, samuti ka G/2D piikide pindalade ja intensiivsuste suhted. Spektrites on näha, et mõlema objekti korral esineb suhteliselt intensiivne D-riba ( $1365\text{ cm}^{-1}$  ja  $1367\text{ cm}^{-1}$ ), mis näitab, et sünteesitud näidiste grafeeni kristallstruktuurides esinesid defektid. Need defektiribad võivad olla seotud ka üksteise peal asuvate grafeenisaareservadest, kus katkeb pidev grafeenikiht – seega ei pruugi intensiivne D-piik näidata katmata alade olemasolu grafeenikattes.

Grafeenil A (joonis 11) on G-piik suurema intensiivsusega, kui 2D piik, mis näitab selgelt, et grafeeni kihtide arv on tunduvalt suurem kui üks; samale järeldusele viitab ka 2D piigi suurenenud laius. Samas 2D ja G piikide intensiivsuste erinevus ei ole suur ning mõlemad piigid jäävad sümmeetrilisteks, mis näitab, et antud katte puhul ei ole veel tegemist grafiidiga. Seega võime konstateerida, et tegemist on mitmekihilise grafeeniga.



**Joonis 11.** Lühema kasvuajaga ja suurema argooni vooga grafeeni (A) Ramani spekter.

Grafeeninäidise B puhul on ramanspektris 2D piik võrreldes G piigiga 2.5 korda väiksema intensiivsusega ja on oluliselt laiem kui näidise A puhul. Seetõttu võib järeldada, et antud juhul on grafeeni kihtide arv veelgi suurem, kuid ikkagi pole kiht veel grafiitne [24].



**Joonis 12.** Pikema kasvuajaga ja väiksema argooni vooga grafeeni (B) Ramani spekter.

### 3.3 Röntgenfluorestsentsanalüüs

Et grafeeni sünteesitakse CVD meetodil kõrgetel temperatuuridel ( $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) ja et sünteesi käigus tekib nikli pinnale elementaarne süsinik, siis võib niklis lahustuda märgatav kogus süsinikku [9], millest suur osa jääb metalli ka pärast jahtumist. Selleks, et määrata lahustunud süsiniku hulk niklis, oli tarvis teha täiendavad XRF uuringud. Tabelis 3 on toodud erinevate katseobjektide nikli ja süsiniku sisaldused massiprotsentides. Katseobjektid, mida redutseeriti  $\text{H}_2$ -keskkonnas kõrge temperatuuril, kuid millele ei olnud grafeeni kasvatatud (ei eksponeeritud  $\text{CH}_4$ -s; objekt a) sisaldasid  $\sim 1.2\text{ m\%}$  süsinikku. Grafeeniga kaetud objektist (objekt b) leiti  $\sim 13.3\text{ \%}$  süsinikku. Osa sellest süsinikust kuulub pinnal olevale grafeenikihile, kuid osa on niklis lahustunud. Et määrata kindlaks viimast osa, eemaldati grafeen pinnalt mehaaniliselt. Tabelist 3 näeme, et võrreldes grafeeniga kaetud objektiga (b) oli selles proovis (c) süsiniku sisaldus oluliselt väiksem, kuid see oli siiski suurem võrreldes nikli objektiga, millele grafeeni polnud kasvatatud (a). Grafeeniga kaetud nikli suurt C-sisaldust analüüsides tuleb võtta arvesse, et XRF meetod „määrib laiali“ grafeenikihis oleva süsiniku, kuna primaarse röntgenkiirguse ergastussügavus ja genereeritud C  $K_{\alpha}$ -kiirguse väljumissügavus on tunduvalt suuremad, kui grafeenikihi paksus. Ka eemaldatud grafeeniga objekti (c) suurenenud süsinikusisaldus võib vähemalt osaliselt olla tingitud objekti pinnale jäänud õhukesest grafeenikihist ja/või süsinikukihist (vt. ka arutlusi ptk-s 3.5 ja joonist 16C).

Mõõtmistulemuste määramatuse arvutamisel on kõigepealt vaja välja selgitada, kas mõõtetulemuste hajuvused alluvad Gaussi jaotusele. Kui

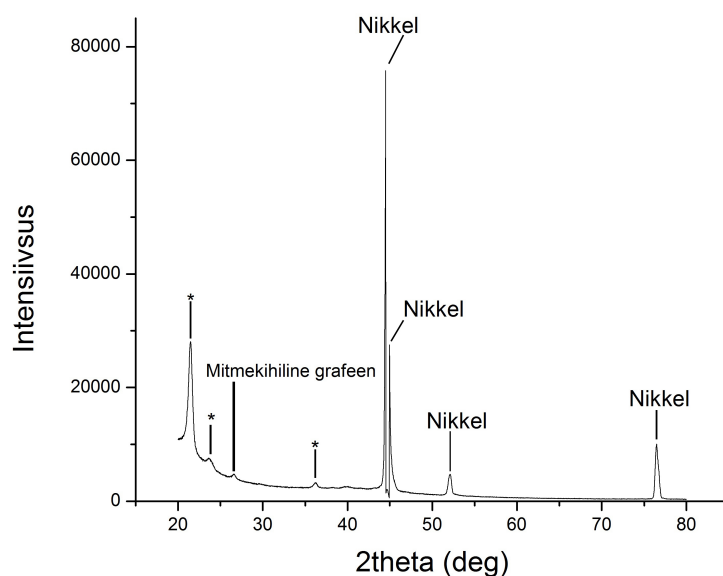
**Tabel 3.** Erinevate katseobjektide nikli ja süsiniku sisaldused.

Katseobjekt	Ni (massi%)	C (massi%)
Ni (a)	98.7±0.25	1.2±0.15
Ni/Gr (b)	86.7±0.25	13.3±0.25
Ni, Gr eemaldatud (c)	97.8±0.43	2.2±0.39
Ni 450°C CH <sub>4</sub> keskkonnas (d)	98.8±0.33	1.2±0.37

üksikmõõtmises loendatud röntgenkvantide arv on suurem kui 20, siis saab kasutada Poissoni jaotuse asemel Gaussi jaotust [27]. Kuna tabelis 3 esitatud katsetulemuste mõõtmisel oli igal üksikmõõtmisel ülaltoodud tingimus täidetud, sai tabelis toodud mõõtmisseeriate määramatused arvutada dispersioonide ja student'i teguri (usaldusnivoo 95%) korrutisega [28].

### 3.4 XRD analüüsid

XRD meetodiga analüüsiti grafeeniga kaetud niklit ja niklit, mida hoiti 450 °C juures gaasisegu CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> voolu keskkonnas. Eesmärgiks oli teha kindlaks kas objektis leidub NiC ja/või Ni<sub>3</sub>C faase [29]. Kõrgemat temperatuuri ei saanud antud eksperimendis kasutada, kuna mõlemad nimetatud faasid lagunevad  $T \approx 500$  °C juures. XRD mõõtmis tulemused näitasid, et kumbagi nikkelpiirkarbiidi faasi uuritav objekt ei sisaldanud. Joonisel 13 on toodud XRD spekter grafeeniga kaetud objektil, kus on märgistatud teadaolevate piikide asukohad. Kuna kuumutatud katseobjekti röntgenogramm olid väga sarnane joonisel 13 tooduga, vaid selle vahega, et esimesel puudus (nõrk) grafeeni piik, siis seda kõverat joonisele ei lisatud.

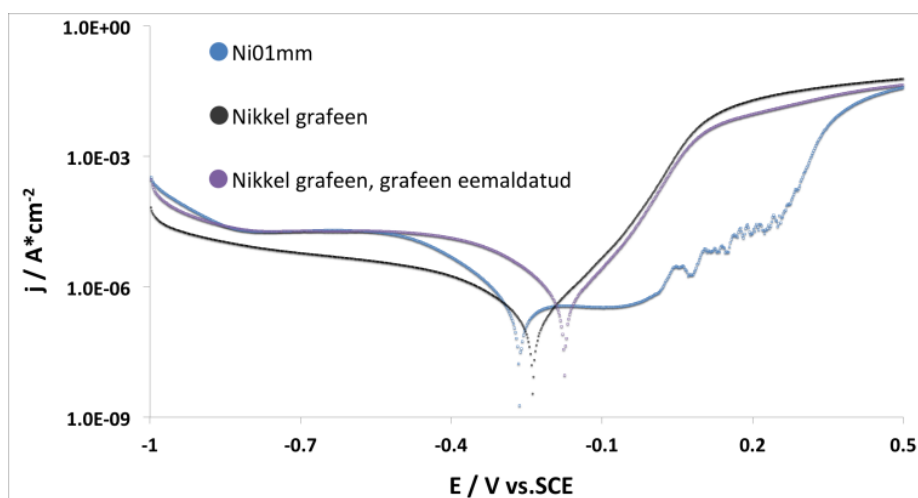


**Joonis 13.** Nikkel-grafeeni XRD röntgenogramm; tärniga märgitud piigid kuuluvad objektihooldjale.

### 3.5 Pindade elektrokeemiline testimine

Elektrokeemilised testid viidi läbi puhta nikkelaalusega, grafeeniga (B) kaetud nikliga ja nikkelaalusega, millelt oli grafeen mehhaaniliselt eemaldatud.

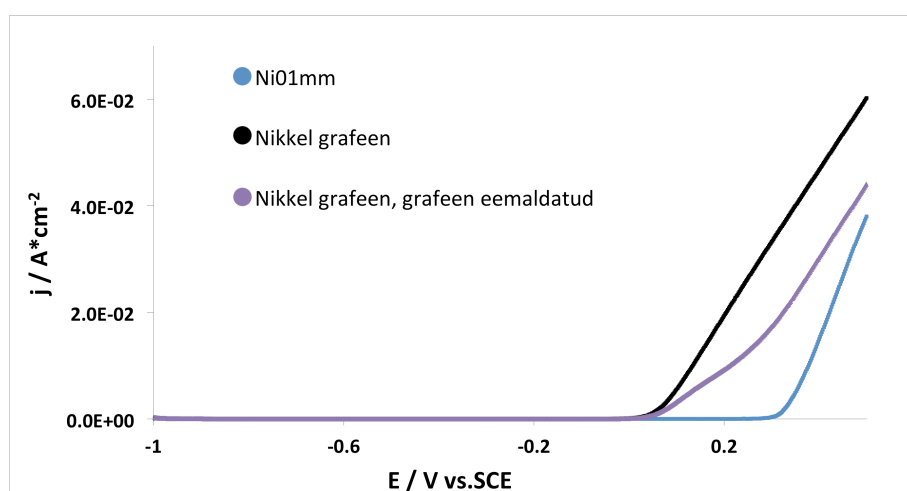
Pindade testimiseks kasutati lineaarse voltamperomeetria (LSV) meetodit, mis näitas, et korrosiooni voolutihedused olid puhtal nikkelaalusel ja grafeeniga kaetud niklil sarnased (joonis 14 ja tabel 4). Korrosioonipotentsiaal oli grafeeniga kaetud



**Joonis 14.** LSV graafik logaritmilises voolutiheduste skaalas.

niklil veidi anoodsem kui katmata niklil ja see langeb kokku ka teiste autorite poolt saadud tulemustega [1]. Eemaldatud grafeeniga nikli korral oli korrosiooni potentsiaal kõige anoodsem. Punktkorrosiooni potentsiaal oli grafeeniga kaetud objektil märksa katoodsem kui puhtal niklil (joonis 15), aga praktiliselt sama nagu objektil, millelt oli grafeen eemaldatud (või peaaegu eemaldatud).

Eelpool kirjeldatud objektide korrosioonipotentsiaalide erinevus viitab sellele, et pinnakatteks olev grafeen on ilmselt elektrokeemiliselt passiivsem kui nikkel (vt. ka Lisa 2) ja võib tekitada defektsetes kohtades lokaalset galvaanilist korrosiooni [3]. Grafeeniga kaetud ning eemaldatud grafeeniga nikkelaaluste katoodsemate väärtustega punktkorrosiooni potentsiaal näitab aga, et nendel objektidel on oluliselt väiksem vastupidavus korrosioonile anoodsetel potentsiaalidel kui katmata niklil: efektiivsete korrosioonivastaste pinnakatte puhul peaks punktkorrosiooni potentsiaal nihkuma märgatavalt anoodsemate väärtuste poole, võrreldes katmata metalli potentsiaaliga [30].

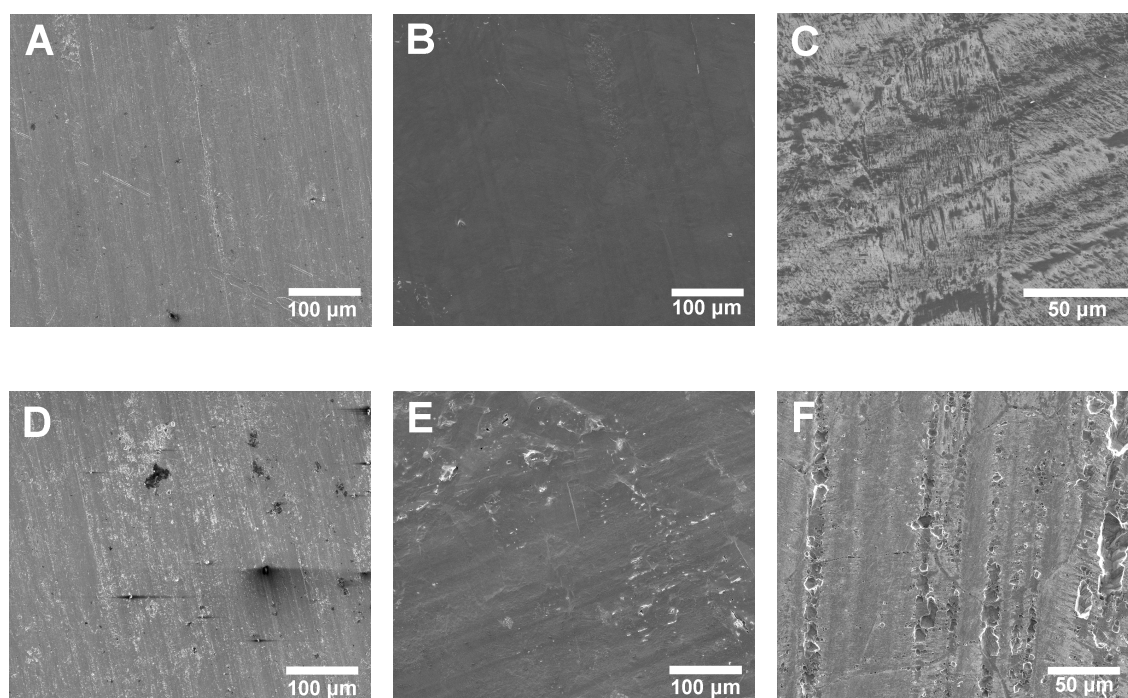


**Joonis 15.** LSV normaalses voolutiheduse skaalas, kus on märgitud nikkel, nikkel grafeen ja eemaldatud grafeeniga nikkel.

**Tabel 4.** Elektrokeemiliste testide tulemused erinevatele objektidele

<i>Proov</i>	$E_{cor} (mV)$	$j_{cor} (nA \cdot cm^{-2})$	$E_{pit} (mV)$	$J_{lõpp} (mA \cdot cm^{-2})$
<b>Nikkel</b>	<b>-249</b>	<b>165</b>	<b>0,310</b>	<b>0,037</b>
<b>Grafeeniga kaetud nikkel</b>	<b>-236</b>	<b>147</b>	<b>0,034</b>	<b>0,060</b>
<b>Eemaldatud grafeeniga nikkel</b>	<b>-154</b>	<b>436</b>	<b>0,034</b>	<b>0,044</b>

Elektrokeemilistele testidele järgnenud SEM uuringud näitasid, et kogu katmata nikli pind oli ühtlaselt kaetud punktkorrosiooni poolt tingitud aukudega (joonis 16 D). Grafeeniga kaetud objektil aga oli peale testi enamus pinnast endiselt grafeeniga kaetud, samas esines mitmeid punktkorrosioonile iseloomulikke väikeseid auke (joonis 16 E). Eemaldatud grafeeniga objekt aga oli teiste objektidega võrreldes tugevamini korrodeerunud, kusjuures sügavad korrosioonijäljed dekoreerisid Ni-fooliumi valmistamisest tingitud triipe, ilmselt madalamaid kohti pinnal, millelt grafeen mehaanilise puhastamise käigus jäi täielikult eemaldamata või kuhjusid sinna süsinikkatte jäägid (joonis 16 F).

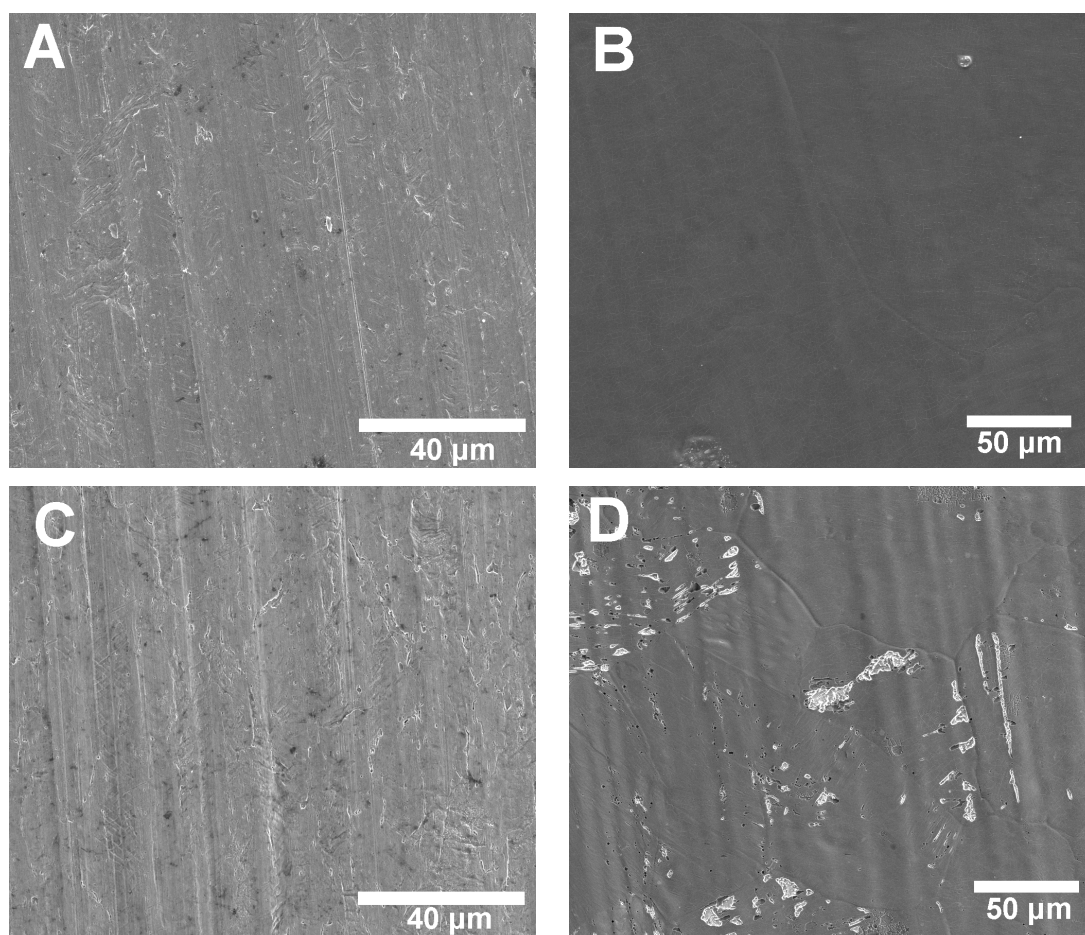


**Joonis 16.** SEM-i pildid enne (A, B, C) ja pärast lineaarse voltamperomeetria katset (D, E, F); redutseeritud nikkel (A, D), grafeeniga kaetud nikkel (B, E) ja nikkel eemaldatud grafeeniga. (C,F).

### 3.6 Immersioonitestid

Joonisel 17 on näidatud nikli ja grafeeniga kaetud nikli SEM-i pildid enne ja pärast immersioonitesti. Grafeeniga kaetud objekti korral oli suurem osa pinnast jäänud kahjustamata, kuid lokaalselt olid tekkinud sügavamad augud – ilmselt seal,

kus grafeen-pinnakattes on olnud/tekkinud defektid. Seega käitub grafeen difusioonibarjäärina, kuid defektsetes kohtades kulgeb galvaaniline korrosioon. Need tulemused langevad kokku varasemate uuringute tulemustega, mis saadi vasele sadestatud grafeeni korral [3]. Lisas 1 on toodud skeem, mis näidab kuidas toimub grafeenkatte defekti alal nikkelaaluse punktkorrosioon väävelhappe keskkonnas.



**Joonis 17.** SEM pildid katmata (A, C) ja grafeeniga kaetud (B, C) nikli objektidest enne (A, B) ja pärast (C, D) immersioonitesti (10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 6 h).

## 4. Kokkuvõte

Antud uuringus näidati, et mitmekihiline CVD grafeenkate aeglustab korrosiooniprotsessi niklil, kuid ei kaitse seda täielikult. Immersioonitestides ilmnes selgelt, et defektivaba grafeen on hea diffusioonibarjäär. Pikema aja möödudes aga hakkab kulgema galvaaniline korrosioon, kuna katte defektide alal tekib galvaaniline paar katoode grafeeni ja anoodsete defektiala vahel (Lisa 2). Potentsiodünaamilised testid näitasid, et punktkorrosiooni arenemisele võib panuse anda ka grafeeni sünteesi käigus nikkelaaluses lahustunud süsinik. Seega on ainult grafeenil põhineva üliõhukese korrosioonivastase katte valmistamine nikli pinnal küsitav, seda enam, et suurepinnalise defektivaba grafeeni süntees CVD meetodil polükristallilise metalli pinnal pole üheski laboris õnnestunud. Samuti ei ole välistatud, et tavakeskkonnas pikema aja vältel seistes kulgeb grafeeniga kaetud nikli (jt metallide) objektidel galvaaniline korrosioon ja seega võivad kommertsiaalselt pakutavad grafeeniobjektid olla erineva kvaliteediga, olenevalt valmistamisest möödunud ajast.

Samas on töös kasutatud elektrokeemiliste ja keemiliste testide abil võimalik edukalt kontrasteerida/visualiseerida ja uurida metallil sünteesitud grafeenkatete kvaliteeti ja defekte.



## **5. Graphene as corrosion protection barrier**

**By Aleksandr Nikolajev**

### **Summary**

In this study large-area graphene was deposited on nickel by CVD method. SEM and Raman studies of nickel/graphene objects showed that multilayer graphene coatings covered well the substrate, especially if the longer growth times were used (obtained thicker coatings). Linear Sweep Voltammetry tests showed that corrosion potential approached to more anodic values for nickel sample coated with graphene as compared with bare nickel sample, but the pitting began at lower potential for the sample with graphene coating. Long-time immersion tests in sulfuric acid solution showed that after 6 hours the graphene coating was destroyed locally, however most of the surface remained unharmed in this stage. But as localized corrosion can occur due to the galvanic couple between cathodic graphene and anodic pits, further, the sample could be get harmed fast. Therefore, the use of graphene only as an ultrathin corrosion resistant coating on nickel is questionable. Furthermore, commercial graphene samples on metal substrates may be vulnerable to localized galvanic corrosion when stored long-time in air, which may result decrease in their quality.

In this study was also found that electrochemical and chemical testing methods can be useful for visualization and study of defects in graphene coatings on metals as the products of local corrosion are well decorating the defects.

## 6. Kasutatud kirjandus

1. N.T. Kirkland, T. Schiller, N. Medhekar, N. Birbilis, Exploring graphene as a corrosion protection barrier. *Corrosion Science* 56 (2012) 1.
2. D. Prasai, J. C. Tuberquia, R. R. Harl, G. K. Jennings, K. I. Bolotin, Graphene: Corrosion-Inhibiting Coating. *ACS Nano* 6 (2012) 1102.
3. M. Schriver, W. Regan, W. J. Gannett, A. M. Zaniwski, M. F. Crommie, A. Zettl, Graphene as a Long-Term Metal Oxidation Barrier: Worse Than Nothing. *ACS Nano* 7 (2013) 5763.
1. A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene. *Nature Materials* 6 (2007) 183
5. J. C. Meyer<sup>1</sup>, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth The structure of suspended graphene sheets. *Nature* 446 (2007) 60.
6. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 22 306 (2004) 666.
7. M. I. Katsnelson, Graphene: carbon in two dimensions. *Materials Today*, Jan-Feb (2007) 10 20.
8. C. Miao, C. Zheng, O. Liang, Y. H. Xie, Chemical Vapor Deposition of Graphene. *Physics and Applications of Graphene – Experiments* InTech (2011) .
9. W. Zhang, P. Wu, Z. Li, J. Yang, First-Principles Thermodynamics of Graphene Growth on Cu Surfaces. *J.Phys. Chem. C* (2011) 115 17782.
10. J Wang, *Analytical Electrochemistry* Second Edition, Wiley, New York, 2004, pp.1-59.

11. P. R. Roberge, Corrosion Engineering: Principles and practice, McGrawHill, New York, 2008.
12. N. A.Falleiros, S. Wolyneć, Correlation between Corrosion Potential and Pitting Potential for AISI 304L Austenitic Stainless Steel in 3.5% NaCl Aqueous Solution. Materials Research 5 (2001) 77.
13. A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications Second Edition, Wiley, New York, 2001, pp.226-227.
14. Gamry Instruments. Basic of Electrochemical Corrosion Measurement; <http://www.gamry.com/application-notes/basics-of-electrochemical-corrosion-measurements/> (viimati vaadatud 28.05.2014).
15. P. J. Goodhew, J. Humphreys, R. Beanland, Electron Microscopy and Analysis, Third Edition. Taylor & Francis, London, 2001.
16. Scanning Electron Microscope (SEM). Nuts & BOLTS 8 (1998).
17. J. R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown, Introductory Raman Spectroscopy (Second edition), Academic Press, 2003.
18. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. Nanoletters 9 (2009) 30.
19. I. Leito, K Herodes. Raman Spektroskoopia. Loeng Spektroskoopilised analüüsimetodid LOKT.06.017.
20. E. Kibena , M. Mooste , J. Kozlova, M. Marandi, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Surface and electrochemical characterisation of CVD grown graphene sheets. Electrochemistry Communications 35 (2013) 26.

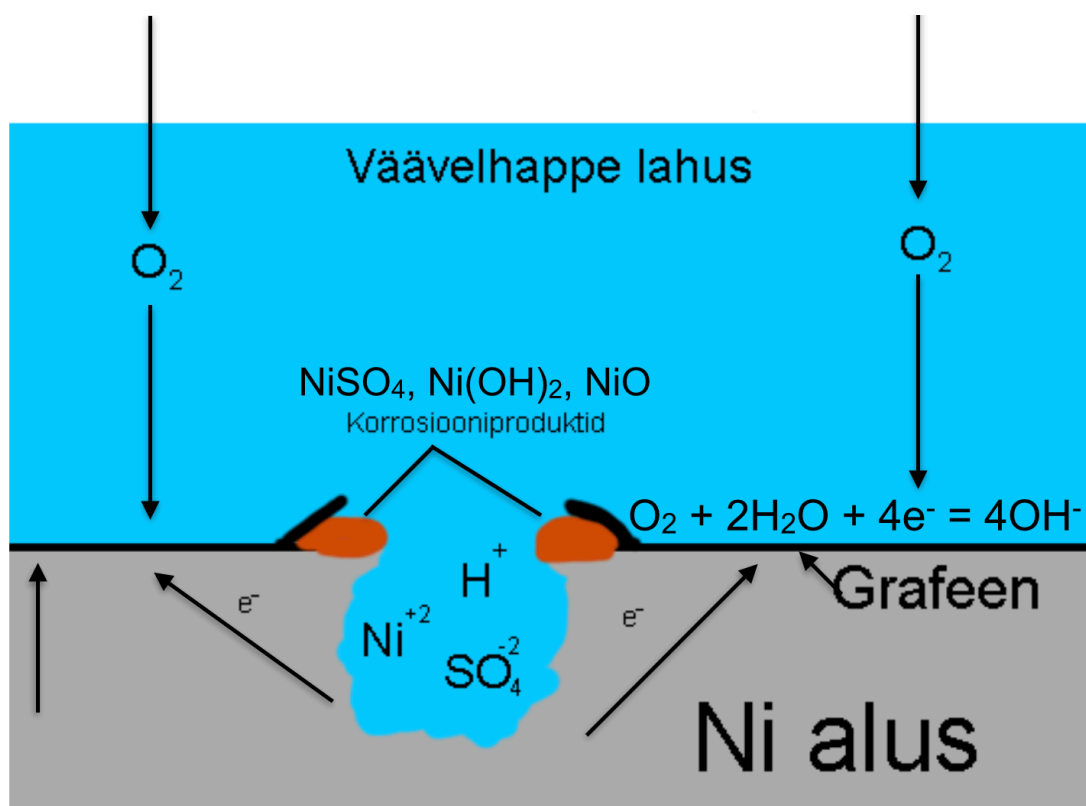
21. A. M. van der Zande, R. A. Barton, J. S. Alden, C. S. Ruiz-Vargas, W. S. Whitney, P. H.Q. Pham, J. Park, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen, Supplementary materials for: Large scale arrays of single layer graphene resonators. *Nano Letters* 10 (2010) 4869.
22. J. Luo, P. Tian, C-T. Pan, A. W. Robertson, J. H. Warner, E. W. Hill, G. A. D. Briggs, Ultralow Secondary Electron Emission of Graphene. *ACS Nano* 5 (2011) 1047.
23. G. E. Lloyd, Atomic number and crystallographic contrast images with the SEM: a review of backscattered electron techniques. *Mineralogical Magazine* 51 (1987) 3.
24. I. Childres, L. A. Jaureguib, J. Parkb, h. Caoa, Y. P. Chena, Raman Spectroscopy of graphene and related materials. Nova Science Publishers (2013) Peatükk 19.
25. Andrea C. Ferrari and Denis M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology* 8 (2013) 235.
- 26.25. Andrea C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications* 143 (2007) 47.
27. Scanning Electron Microscopy and Microanalysis. Edition de Physique, Orsay (1980) 319
28. H.Voolaid. Mõõtevigade hindamine füüsika praktikumis II. Trükk. Tartu (1986) pp.13-15
29. V. K. Portnoi, A. V. Leonov, S. N. Mudretsova, and S. A. Fedotov, Formation of Nickel Carbide in the Course of Deformation Treatment of Ni–C Mixtures. *Fizika Metallov i Metallovedenie* 109 (2010) 165.
30. Y.P Hsieh, M. Hofmann, K.W Chang, J. G. Jhu, Y. Y Li, K. Y. Chen, C.C Yang, W.S Chang, L. C. Chen. Complete Corrosion Inhibition through Graphene Defect Passivation. *ACS Nano* 8 443.

31.

[http://www.nstcenter.biz/writeup.aspx?title=Marine+Cathodic+Protection&page=Nav  
yCommunityAppExtShipCathodicProtection.html](http://www.nstcenter.biz/writeup.aspx?title=Marine+Cathodic+Protection&page=Nav<br/>yCommunityAppExtShipCathodicProtection.html)

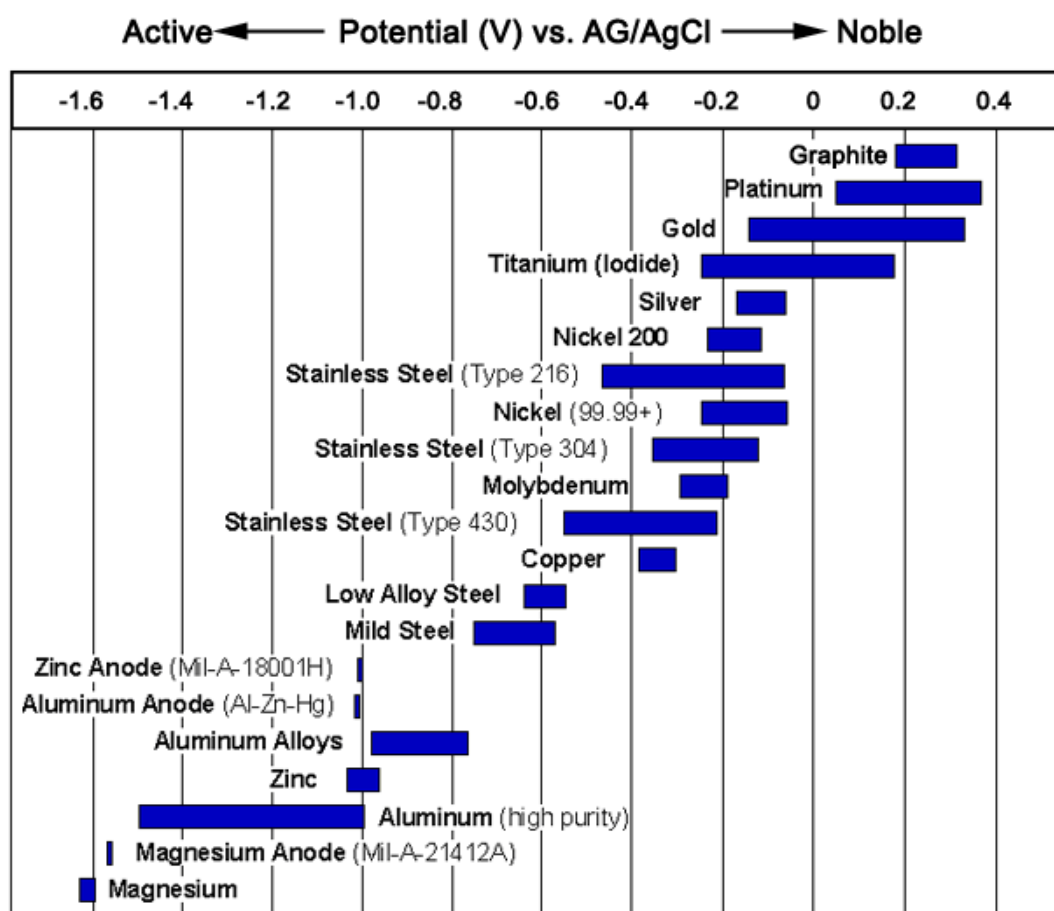
viimati alla laetud 19.05.2014

## Lisa 1



**Joonis I.** Punktkorrosiooni tekkemehhanism grafeeniga kaetud niklil väävelhappe lahuses. Süsinikmaterjal ja metall käituvad vastavalt kui anood ja katood. Grafeenis olevad defektid soodustavad korrodeeriva aine jõudmist metallini. Reaktsiooni käigus eralduvad elektronid seotakse hapniku ja vee redoksis. Vee lagunemisel eralduvad  $OH^-$  rühmad.

## Lisa 2



**Joonis II.** Metallide ja grafiidi elektrokeemilised aktiivsused merevee keskkonnas [31].